

3/9/1

DIALOG(R)File 351:Derwent WPI  
(c) 2001 Derwent Info Ltd. All rts. reserv.

012440784

WPI Acc No: 1999-246892/199921

XRAM Acc No: C99-072280

Oxidative hair dye composition - containing oxidising system based on  
oxidoreductase enzyme

Patent Assignee: L'OREAL SA (OREA )

Inventor: MAUBRU M

Number of Countries: 084 Number of Patents: 011

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
<b>FR 2769214</b>	A1	19990409	FR 9712354	A	19971003	199921 B
WO 9917731	A1	19990415	WO 98FR2076	A	19980928	199922
AU 9893540	A	19990427	AU 9893540	A	19980928	199936
NO 9902647	A	19990730	WO 98FR2076	A	19980928	199940
		NO 992647	A	19990601		
BR 9806175	A	19991019	BR 986175	A	19980928	200008
		WO 98FR2076	A	19980928		
CN 1242697	A	20000126	CN 98801624	A	19980928	200024
CZ 9902072	A3	20000412	WO 98FR2076	A	19980928	200026
		CZ 992072	A	19980928		
EP 998260	A1	20000510	EP 98946517	A	19980928	200027
		WO 98FR2076	A	19980928		
JP 2000507988	W	20000627	WO 98FR2076	A	19980928	200036
		JP 99521118	A	19980928		
NZ 335514	A	20000929	NZ 335514	A	19980928	200060
		WO 98FR2076	A	19980928		
HU 200001307	A2	20000928	WO 98FR2076	A	19980928	200062
		HU 20001307	A	19980928		

Priority Applications (No Type Date): FR 9712354 A 19971003

Patent Details:

Patent No Kind Lan Pg Main IPC Filing Notes

FR 2769214 A1 30 A61K-007/13

WO 9917731 A1 F

Designated States (National): AL AM AT AU AZ BA BB BG BR BY CA CH CN CU  
CZ DE DK EE ES FI GB GD GE GH GM HR HU ID IL IS JP KE KG KP KR KZ LC LK  
LR LS LT LU LV MD MG MK MN MW MX NO NZ PL PT RO RU SD SE SG SI SK SL

TJ

TM TR TT UA UG US UZ VN YU ZW

Designated States (Regional): AT BE CH CY DE DK EA ES FI FR GB GH GM GR  
IE IT KE LS LU MC MW NL OA PT SD SE SZ UG ZW

AU 9893540 A A61K-007/13 Based on patent WO 9917731

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

NO 9902647 A A61K-007/13  
 BR 9806175 A A61K-007/13 Based on patent WO 9917731  
 CN 1242697 A A61K-007/13  
 CZ 9902072 A3 A61K-007/13 Based on patent WO 9917731  
 EP 998260 A1 F A61K-007/13 Based on patent WO 9917731  
 Designated States (Regional): AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI  
 LU MC NL PT SE  
 JP 2000507988 W 28 A61K-007/13 Based on patent WO 9917731  
 NZ 335514 A A61K-007/13 Based on patent WO 9917731  
 HU 200001307 A2 A61K-007/13 Based on patent WO 9917731

Abstract (Basic): FR 2769214 A

Composition for dyeing keratinic fibres comprises a carrier, at least one oxidation dye precursor, a coupler selected from 2-amino-3-hydroxypyridine and its acid-addition salts, at least one 2-electron oxidoreductase enzyme and at least one substrate for the enzyme.

USE - Used especially for dyeing human hair by applying the composition to the hair until the desired colour has developed, preferably where the composition is prepared just before use by mixing a composition containing the oxidation dye precursor(s) and coupler with a composition containing the enzyme and substrate.

ADVANTAGE - Uniform strong colours with good resistance to light, weather, perspiration and other hair treatments, e.g. shampooing and permanent waving, can be obtained.

Dwg.0/0

Title Terms: OXIDATION; HAIR; DYE; COMPOSITION; CONTAIN; OXIDATION; SYSTEM;

BASED; ENZYME

Derwent Class: D16; D21; E24

International Patent Class (Main): A61K-007/13

File Segment: CPI

Manual Codes (CPI/A-N): D08-B06; E10-B01A2; E10-B01A4; E10-B03A; E26-C

Chemical Fragment Codes (M3):

\*01\* G010 G013 G014 G015 G017 G019 G100 H1 H100 H101 H102 H103 H142 H143

H181 H182 H401 H402 H403 H404 H405 H481 H482 H483 H484 H541 H581  
 H582 H600 H602 H603 H641 J011 J371 K830 L640 L699 M121 M129 M143  
 M210 M211 M212 M213 M214 M215 M216 M220 M221 M222 M223 M224 M225  
 M226 M231 M232 M233 M240 M262 M272 M273 M280 M281 M282 M311 M312  
 M313 M314 M315 M316 M320 M321 M322 M323 M331 M332 M333 M334 M340  
 M342 M343 M344 M373 M383 M391 M392 M393 M414 M510 M520 M531 M532  
 M533 M540 M782 M903 M904 Q311 Q317 R023 9921-JHQ01-K 9921-JHQ01-M

\*02\* G013 G015 G017 G018 G019 G100 H1 H101 H102 H103 H142 H143 H181 H182

H183 H401 H402 H403 H404 H405 H441 H442 H481 H482 H483 H484 H581

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

H582 H600 H602 H608 H641 H642 L640 L699 M1 M111 M119 M121 M129 M132  
M135 M143 M149 M150 M210 M211 M212 M213 M214 M215 M216 M220 M221  
M222 M223 M224 M225 M226 M231 M232 M233 M240 M272 M273 M280 M281  
M282 M311 M312 M313 M314 M315 M316 M321 M322 M323 M331 M332 M333  
M334 M340 M342 M343 M344 M373 M383 M391 M392 M393 M414 M510 M520  
M532 M533 M540 M782 M903 M904 Q311 Q317 R023 9921-JHQ02-K  
9921-JHQ02-M

\*03\* G012 G013 G015 G017 G019 G100 H1 H100 H101 H102 H141 H142 H143  
H181

H182 H4 H401 H402 H403 H404 H405 H441 H481 H482 H483 H484 H541 H542  
H581 H582 H8 L640 L699 M111 M119 M210 M211 M212 M213 M214 M215 M216  
M220 M221 M222 M223 M224 M225 M226 M231 M232 M233 M240 M272 M273  
M280 M281 M282 M311 M312 M313 M314 M315 M316 M320 M321 M322 M323  
M331 M332 M333 M334 M340 M342 M343 M344 M373 M383 M391 M392 M393  
M414 M510 M520 M531 M532 M533 M540 M782 M903 M904 Q311 Q317 R023  
9921-JHQ03-K 9921-JHQ03-M

\*04\* D011 D013 D019 D860 G013 G019 G100 H1 H100 H101 H102 H103 H121  
H141

H142 H181 H182 H401 H402 H403 H404 H405 H481 H482 H483 H484 H581  
H582 J5 J521 K431 K499 L640 L699 L9 L941 M121 M123 M129 M143 M210  
M211 M212 M213 M214 M215 M216 M231 M232 M233 M240 M272 M273 M280  
M281 M282 M283 M311 M312 M313 M314 M315 M316 M320 M321 M322 M331  
M332 M333 M334 M340 M342 M343 M344 M383 M391 M392 M412 M511 M520  
M531 M532 M540 M782 M903 M904 Q311 Q317 R023 9921-JHQ04-K  
9921-JHQ04-M 01183

Chemical Fragment Codes (M4):

\*01\* G010 G013 G014 G015 G017 G019 G100 H1 H100 H101 H102 H103 H142  
H143

H181 H182 H401 H402 H403 H404 H405 H481 H482 H483 H484 H541 H581  
H582 H600 H602 H603 H641 J011 J371 K830 L640 L699 M121 M129 M143  
M210 M211 M212 M213 M214 M215 M216 M220 M221 M222 M223 M224 M225  
M226 M231 M232 M233 M240 M262 M272 M273 M280 M281 M282 M311 M312  
M313 M314 M315 M316 M320 M321 M322 M323 M331 M332 M333 M334 M340  
M342 M343 M344 M373 M383 M391 M392 M393 M414 M510 M520 M531 M532  
M533 M540 M782 M903 M904 Q311 Q317 R023 W003 W030 W121 W122 W335  
W526 9921-JHQ01-K 9921-JHQ01-M

\*02\* G013 G015 G017 G018 G019 G100 H1 H101 H102 H103 H142 H143 H181  
H182

H183 H401 H402 H403 H404 H405 H441 H442 H481 H482 H483 H484 H581  
H582 H600 H602 H608 H641 H642 L640 L699 M1 M111 M119 M121 M129 M132  
M135 M143 M149 M150 M210 M211 M212 M213 M214 M215 M216 M220 M221  
M222 M223 M224 M225 M226 M231 M232 M233 M240 M272 M273 M280 M281  
M282 M311 M312 M313 M314 M315 M316 M321 M322 M323 M331 M332 M333  
M334 M340 M342 M343 M344 M373 M383 M391 M392 M393 M414 M510 M520  
M532 M533 M540 M782 M903 M904 Q311 Q317 R023 W003 W030 W121 W122  
W335 W526 9921-JHQ02-K 9921-JHQ02-M

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

\*03\* G012 G013 G015 G017 G019 G100 H1 H100 H101 H102 H141 H142 H143  
H181

H182 H4 H401 H402 H403 H404 H405 H441 H481 H482 H483 H484 H541 H542  
H581 H582 H8 L640 L699 M111 M119 M210 M211 M212 M213 M214 M215 M216  
M220 M221 M222 M223 M224 M225 M226 M231 M232 M233 M240 M272 M273  
M280 M281 M282 M311 M312 M313 M314 M315 M316 M320 M321 M322 M323  
M331 M332 M333 M334 M340 M342 M343 M344 M373 M383 M391 M392 M393  
M414 M510 M520 M531 M532 M533 M540 M782 M903 M904 Q311 Q317 R023  
W003 W030 W121 W122 W335 W526 9921-JHQ03-K 9921-JHQ03-M

\*04\* D011 D013 D019 D860 G013 G019 G100 H1 H100 H101 H102 H103 H121  
H141

H142 H181 H182 H401 H402 H403 H404 H405 H481 H482 H483 H484 H581  
H582 J5 J521 K431 K499 L640 L699 L9 L941 M121 M123 M129 M143 M210  
M211 M212 M213 M214 M215 M216 M231 M232 M233 M240 M272 M273 M280  
M281 M282 M283 M311 M312 M313 M314 M315 M316 M320 M321 M322 M331  
M332 M333 M334 M340 M342 M343 M344 M383 M391 M392 M412 M511 M520  
M531 M532 M540 M782 M903 M904 Q311 Q317 R023 W003 W030 W121 W122  
W335 W526 9921-JHQ04-K 9921-JHQ04-M 01183

Ring Index Numbers: ; 01183; 01183

Generic Compound Numbers: 9921-JHQ01-K; 9921-JHQ01-M; 9921-JHQ02-K;  
9921-JHQ02-M; 9921-JHQ03-K; 9921-JHQ03-M; 9921-JHQ04-K; 9921-JHQ04-M

?t 4/9/1

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



①⑨ RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE  
PARIS

①① N° de publication :  
(à n'utiliser que pour les  
commandes de reproduction)

2 769 214

②① N° d'enregistrement national : 97 12354

⑤① Int Cl<sup>6</sup> : A 61 K 7/13

①②

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②② Date de dépôt : 03.10.97.

③③ Priorité :

⑦① Demandeur(s) : L'OREAL SOCIETE ANONYME —  
FR.

⑦② Inventeur(s) : MAUBRU MIREILLE.

④③ Date de mise à la disposition du public de la  
demande : 09.04.99 Bulletin 99/14.

⑤⑥ Liste des documents cités dans le rapport de  
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du  
présent fascicule*

⑥⑥ Références à d'autres documents nationaux  
apparentés :

⑦③ Titulaire(s) :

⑦④ Mandataire(s) : L'OREAL.

⑤④ COMPOSITION DE TEINTURE DES FIBRES KERATINIQUES ET PROCEDE DE TEINTURE METTANT EN  
OEUVRE CETTE COMPOSITION.

⑤⑦ L'invention a pour objet une composition prête à l'em-  
ploi pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques, et  
en particulier des fibres kératiniques humaines telles que  
les cheveux comprenant, dans un milieu approprié pour la  
teinture, au moins une base d'oxydation, de la 2-amino 3-  
hydroxy pyridine à titre de coupleur, et au moins une enzy-  
me de type oxydo-réductase à 2 électrons en présence d'au  
moins un donneur pour ladite enzyme, ainsi que le procédé  
de teinture mettant en oeuvre cette composition.

FR 2 769 214 - A1



## COMPOSITION DE TEINTURE D'OXYDATION DES FIBRES KERATINIQUES ET PROCEDE DE TEINTURE METTANT EN OEUVRE CETTE COMPOSITION

L'invention a pour objet une composition pour la teinture d'oxydation des fibres  
5 kératiniques, et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les  
cheveux comprenant, dans un milieu approprié pour la teinture, au moins une  
base d'oxydation, de la 2-amino 3-hydroxy pyridine à titre de coupleur, et au  
moins une enzyme de type oxydo-réductase à 2 électrons en présence d'au  
moins un donneur pour ladite enzyme, ainsi que le procédé de teinture mettant en  
10 œuvre cette composition.

Il est connu de teindre les fibres kératiniques et en particulier les cheveux  
humains avec des compositions tinctoriales contenant des précurseurs de  
colorant d'oxydation, en particulier des ortho ou paraphénylènediamines, des  
15 ortho ou paraaminophénols, des bases hétérocycliques, appelés généralement  
bases d'oxydation. Les précurseurs de colorants d'oxydation, ou bases  
d'oxydation, sont des composés incolores ou faiblement colorés qui, associés à  
des produits oxydants, peuvent donner naissance par un processus de  
condensation oxydative à des composés colorés et colorants.

20

On sait également que l'on peut faire varier les nuances obtenues avec ces bases  
d'oxydation en les associant à des coupleurs ou modificateurs de coloration, ces  
derniers étant choisis notamment parmi les métadiamines aromatiques, les  
métaaminophénols, les métadiphénols et certains composés hétérocycliques.

25

La variété des molécules mises en jeu au niveau des bases d'oxydation et des  
coupleurs, permet l'obtention d'une riche palette de couleurs.

30

La coloration dite "permanente" obtenue grâce à ces colorants d'oxydation, doit  
par ailleurs satisfaire un certain nombre d'exigences. Ainsi, elle doit être sans  
inconvénient sur le plan toxicologique, elle doit permettre d'obtenir des nuances  
dans l'intensité souhaitée et présenter une bonne tenue face aux agents

extérieurs (lumière, intempéries, lavage, ondulation permanente, transpiration, frottements).

Les colorants doivent également permettre de couvrir les cheveux blancs, et être  
5 enfin les moins sélectifs possible, c'est à dire permettre d'obtenir des écarts de coloration les plus faibles possible tout au long d'une même fibre kératinique, qui peut être en effet différemment sensibilisée (i.e. abîmée) entre sa pointe et sa racine.

10 La coloration d'oxydation des fibres kératiniques est généralement réalisée en milieu alcalin, en présence de peroxyde d'hydrogène. Toutefois, l'utilisation des milieux alcalins en présence de peroxyde d'hydrogène présentent pour inconvénient d'entraîner une dégradation non négligeable des fibres, ainsi qu'une décoloration importante des fibres kératiniques qui n'est pas toujours souhaitable.

15 La coloration d'oxydation des fibres kératiniques peut également être réalisée à l'aide de systèmes oxydants différents du peroxyde d'hydrogène tels que des systèmes enzymatiques. Ainsi il a déjà été proposé de teindre les fibres kératiniques, notamment dans la demande de brevet EP-A-0 310 675, avec des  
20 compositions comprenant une base d'oxydation et éventuellement un coupleur, en association avec des enzymes telles que la pyranose-oxydase, la glucose-oxydase ou bien l'uricase, en présence d'un donneur pour lesdites enzymes. Ces procédés de teinture, bien qu'étant mis en œuvre dans des conditions n'entraînant pas une dégradation des fibres kératiniques comparable à celle engendrée par les  
25 teintures réalisées en présence de peroxyde d'hydrogène, conduisent à des colorations ne donnant pas entière satisfaction notamment du point de vue de leur intensité et de leur résistance vis à vis des diverses agressions que peuvent subir les cheveux.

30 Or, la demanderesse vient maintenant de découvrir qu'il est possible d'obtenir de nouvelles teintures, capables de conduire à des colorations puissantes sans engendrer de dégradation significative des fibres kératiniques, peu sélectives et

résistant bien aux diverses agressions que peuvent subir les fibres, en associant au moins une base d'oxydation, de la 2-amino 3-hydroxy pyridine à titre de coupleur, et au moins une enzyme de type oxydo-réductase à 2 électrons en présence d'au moins un donneur pour ladite enzyme.

5

Cette découverte est à la base de la présente invention.

L'invention a donc pour premier objet une composition prête à l'emploi, pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques et en particulier des fibres kératiniques  
10 humaines telles que les cheveux, caractérisée par le fait qu'elle comprend, dans un milieu approprié pour la teinture :

- au moins une base d'oxydation,
- de la 2-amino 3-hydroxy pyridine et/ou au moins l'un de ses sels d'addition avec  
15 un acide à titre de coupleur,
- au moins une enzyme de type oxydo-réductase à 2 électrons,
- et au moins un donneur pour ladite enzyme.

La composition tinctoriale prête à l'emploi conforme à l'invention conduit à des colorations puissantes présentant une faible sélectivité et d'excellentes propriétés  
20 de résistances à la fois vis à vis des agents atmosphériques tels que la lumière et les intempéries et vis à vis de la transpiration et des différents traitements que peuvent subir les cheveux (lavages, déformations permanentes).

25 L'invention a également pour objet un procédé de teinture d'oxydation des fibres kératiniques mettant en oeuvre cette composition tinctoriale prête à l'emploi.

La ou les oxydo-réductases à 2 électrons utilisées dans la composition tinctoriale prête à l'emploi conforme à l'invention peuvent notamment être choisies parmi les  
30 pyranose oxydases, les glucose oxydases, les glycérol oxydases, les lactates oxydases, les pyruvate oxydases, et les uricases.

Selon l'invention, l'oxydo-réductase à 2 électrons est de préférence choisie parmi les uricases d'origine animale, microbiologique ou biotechnologique.

A titre d'exemple, on peut notamment citer l'uricase extraite de foie de sanglier,  
5 l'uricase d'*Arthrobacter globiformis*, ainsi que l'uricase d'*Aspergillus flavus*.

La ou les oxydo-réductases à 2 électrons peuvent être utilisées sous forme cristalline pure ou sous une forme diluée dans un diluant inerte pour ladite oxydo-réductase à 2 électrons.

10

La ou les oxydo-réductases à 2 électrons conformes à l'invention représentent de préférence de 0,01 à 20 % en poids environ du poids total de la composition tinctoriale prête à l'emploi, et encore plus préférentiellement de 0,1 à 5 % en poids environ de ce poids.

15

Selon l'invention, on entend par donneur, les différents substrats participant au fonctionnement de ladite ou desdites oxydo-réductases à 2 électrons.

20

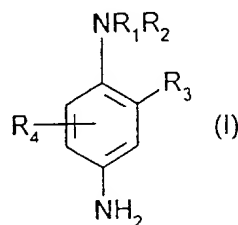
La nature du donneur (ou substrat) pour ladite enzyme varie en fonction de la nature de l'oxydo-réductase à 2 électrons qui est utilisée. Par exemple, à titre de donneur pour les pyranose oxydases, on peut citer le D-glucose, le L-sorbose et le D-xylose ; à titre de donneur pour les glucose oxydases, on peut citer le D-glucose, à titre de donneur pour les glycérol oxydases, on peut citer le glycérol et la dihydroxyacétone ; à titre de donneur pour les lactate oxydases, on peut citer  
25 l'acide lactique et ses sels ; à titre de donneur pour les pyruvate oxydases, on peut citer l'acide pyruvique et ses sels ; et enfin à titre de donneur pour les uricases, on peut citer l'acide urique et ses sels.

30

Le ou les donneurs (ou substrats) utilisés conformément à l'invention représentent de préférence de 0,01 à 20 % en poids environ du poids total de la composition tinctoriale prête à l'emploi conforme à l'invention et encore plus préférentiellement de 0,1 à 5 % en environ de ce poids.

La nature de la ou des bases d'oxydation utilisées dans la composition tinctoriale prête à l'emploi n'est pas critique. Elles peuvent notamment être choisies parmi les paraphénylènediamines, les bases doubles, les para-aminophénols, les ortho aminophénols et les bases d'oxydation hétérocycliques.

Parmi les paraphénylènediamines utilisables à titre de base d'oxydation dans les compositions tinctoriales conformes à l'invention, on peut notamment citer les composés de formule (I) suivante et leurs sels d'addition avec un acide :



dans laquelle :

-  $R_1$  représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en  $C_1-C_4$ , monohydroxyalkyle en  $C_1-C_4$ , polyhydroxyalkyle en  $C_2-C_4$ , alcoxy( $C_1-C_4$ )alkyle( $C_1-C_4$ ), alkyle en  $C_1-C_4$  substitué par un groupement azoté, phényle ou 4'-aminophényle ;

-  $R_2$  représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en  $C_1-C_4$ , monohydroxyalkyle en  $C_1-C_4$ , polyhydroxyalkyle en  $C_2-C_4$ , alcoxy( $C_1-C_4$ )alkyle( $C_1-C_4$ ) ou alkyle en  $C_1-C_4$  substitué par un groupement azoté ;

-  $R_3$  représente un atome d'hydrogène, un atome d'halogène tel qu'un atome de chlore, de brome, d'iode ou de fluor, un radical alkyle en  $C_1-C_4$ , monohydroxyalkyle en  $C_1-C_4$ , hydroxyalcoxy en  $C_1-C_4$ , acétylaminoalcoxy en  $C_1-C_4$ , mésylaminoalcoxy en  $C_1-C_4$  ou carbamoylaminoalcoxy en  $C_1-C_4$  ;

-  $R_4$  représente un atome d'hydrogène, d'halogène ou un radical alkyle en  $C_1-C_4$ .

Parmi les groupements azotés de la formule (I) ci-dessus, on peut citer notamment les radicaux amino, monoalkyl( $C_1-C_4$ )amino, dialkyl( $C_1-C_4$ )amino, trialkyl( $C_1-C_4$ )amino, monohydroxyalkyl( $C_1-C_4$ )amino, imidazolinium et ammonium.

Parmi les paraphénylènediamines de formule (I) ci-dessus, on peut plus particulièrement citer la paraphénylènediamine, la paratoluyènediamine, la 2-chloro paraphénylènediamine, la 2,3-diméthyl paraphénylènediamine, la 2,6-diméthyl paraphénylènediamine, la 2,6-diéthyl paraphénylènediamine, la 2,5-diméthyl paraphénylènediamine, la N,N-diméthyl paraphénylènediamine, la N,N-diéthyl paraphénylènediamine, la N,N-dipropyl paraphénylènediamine, la 4-amino N,N-diéthyl 3-méthyl aniline, la N,N-bis-( $\beta$ -hydroxyéthyl) paraphénylènediamine, la 4-N,N-bis-( $\beta$ -hydroxyéthyl)amino 2-méthyl aniline, la 4-N,N-bis-( $\beta$ -hydroxyéthyl)amino 2-chloro aniline, la 2- $\beta$ -hydroxyéthyl paraphénylènediamine, la 2-fluoro paraphénylènediamine, la 2-isopropyl paraphénylènediamine, la N-( $\beta$ -hydroxypropyl) paraphénylènediamine, la 2-hydroxyméthyl paraphénylènediamine, la N,N-diméthyl 3-méthyl paraphénylènediamine, la N,N-(éthyl,  $\beta$ -hydroxyéthyl) paraphénylènediamine, la N-( $\beta,\gamma$ -dihydroxypropyl) paraphénylènediamine, la N-(4'-aminophényl) paraphénylènediamine, la N-phényl paraphénylènediamine, la 2- $\beta$ -hydroxyéthoxy paraphénylènediamine, la 2- $\beta$ -acétylaminoéthoxy paraphénylènediamine, la N-( $\beta$ -méthoxyéthyl) paraphénylènediamine, et leurs sels d'addition avec un acide.

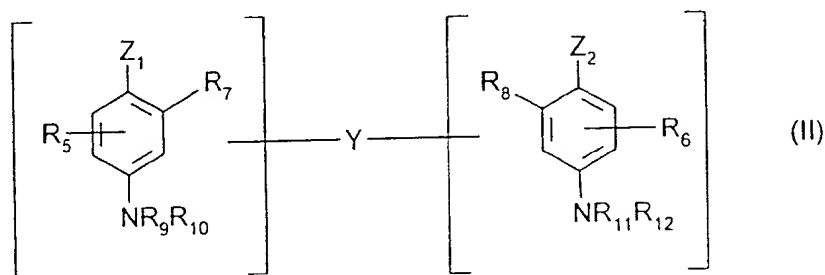
20

Parmi les paraphénylènediamines de formule (I) ci-dessus, on préfère tout particulièrement la paraphénylènediamine, la paratoluyènediamine, la 2-isopropyl paraphénylènediamine, la 2- $\beta$ -hydroxyéthyl paraphénylènediamine, la 2- $\beta$ -hydroxyéthoxy paraphénylènediamine, la 2,6-diméthyl paraphénylènediamine, la 2,6-diéthyl paraphénylènediamine, la 2,3-diméthyl paraphénylènediamine, la N,N-bis-( $\beta$ -hydroxyéthyl) paraphénylènediamine, la 2-chloro paraphénylènediamine, la 2- $\beta$ -acétylaminoéthoxy paraphénylènediamine, et leurs sels d'addition avec un acide.

30

Selon l'invention, on entend par bases doubles, les composés comportant au moins deux noyaux aromatiques sur lesquels sont portés des groupements amino et/ou hydroxyle.

- 5 Parmi les bases doubles utilisables à titre de bases d'oxydation dans les compositions tinctoriales conformes à l'invention, on peut notamment citer les composés répondant à la formule (II) suivante, et leurs sels d'addition avec un acide :



10

dans laquelle :

- $\text{Z}_1$  et  $\text{Z}_2$ , identiques ou différents, représentent un radical hydroxyle ou  $-\text{NH}_2$  pouvant être substitué par un radical alkyle en  $\text{C}_1\text{-C}_4$  ou par un bras de liaison Y ;
- 15 - le bras de liaison Y représente une chaîne alkylène comportant de 1 à 14 atomes de carbone, linéaire ou ramifiée pouvant être interrompue ou terminée par un ou plusieurs groupements azotés et/ou par un ou plusieurs hétéroatomes tels que des atomes d'oxygène, de soufre ou d'azote, et éventuellement substituée par un ou plusieurs radicaux hydroxyle ou alcoxy en  $\text{C}_1\text{-C}_6$  ;
- 20 -  $\text{R}_5$  et  $\text{R}_6$  représentent un atome d'hydrogène ou d'halogène, un radical alkyle en  $\text{C}_1\text{-C}_4$ , monohydroxyalkyle en  $\text{C}_1\text{-C}_4$ , polyhydroxyalkyle en  $\text{C}_2\text{-C}_4$ , aminoalkyle en  $\text{C}_1\text{-C}_4$  ou un bras de liaison Y ;
- $\text{R}_7$ ,  $\text{R}_8$ ,  $\text{R}_9$ ,  $\text{R}_{10}$ ,  $\text{R}_{11}$  et  $\text{R}_{12}$ , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un bras de liaison Y ou un radical alkyle en  $\text{C}_1\text{-C}_4$  ;

25

étant entendu que les composés de formule (II) ne comportent qu'un seul bras de liaison Y par molécule.



Parmi les groupements azotés de la formule (II) ci-dessus, on peut citer notamment les radicaux amino, monoalkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)amino, dialkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)amino, trialkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)amino, monohydroxyalkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)amino, imidazolinium et ammonium.

5

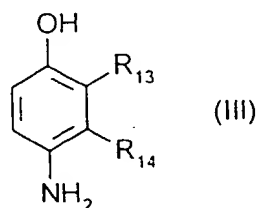
Parmi les bases doubles de formules (II) ci-dessus, on peut plus particulièrement citer le N,N'-bis-(β-hydroxyéthyl) N,N'-bis-(4'-aminophényl) 1,3-diamino propanol, la N,N'-bis-(β-hydroxyéthyl) N,N'-bis-(4'-aminophényl) éthylènediamine, la N,N'-bis-(4-aminophényl) tétraméthylènediamine, la N,N'-bis-(β-hydroxyéthyl) N,N'-bis-(4-aminophényl) tétraméthylènediamine, la N,N'-bis-(4-méthylaminophényl) tétraméthylènediamine, la N,N'-bis-(éthyl) N,N'-bis-(4'-amino, 3'-méthylphényl) éthylènediamine, le 1,8-bis-(2,5-diaminophénoxy)-3,5-dioxaoctane, et leurs sels d'addition avec un acide.

10

15 Parmi ces bases doubles de formule (II), le N,N'-bis-(β-hydroxyéthyl) N,N'-bis-(4'-aminophényl) 1,3-diamino propanol, le 1,8-bis-(2,5-diaminophénoxy)-3,5-dioxaoctane ou l'un de leurs sels d'addition avec un acide sont particulièrement préférés.

20

Parmi les para-aminophénols utilisables à titre de bases d'oxydation dans les compositions tinctoriales conformes à l'invention, on peut notamment citer les composés répondant à la formule (III) suivante, et leurs sels d'addition avec un acide :



25

dans laquelle :

- R<sub>13</sub> représente un atome d'hydrogène ou d'halogène, un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, monohydroxyalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, alcoxy(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alkyle(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>), aminoalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> ou hydroxyalkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)aminoalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>.

- $R_{14}$  représente un atome d'hydrogène ou d'halogène, un radical alkyle en  $C_1-C_4$ , monohydroxyalkyle en  $C_1-C_4$ , polyhydroxyalkyle en  $C_2-C_4$ , aminoalkyle en  $C_1-C_4$ , cyanoalkyle en  $C_1-C_4$  ou alcoxy( $C_1-C_4$ )alkyle( $C_1-C_4$ ), étant entendu qu'au moins un des radicaux  $R_{13}$  ou  $R_{14}$  représente un atome d'hydrogène.

Parmi les para-aminophénols de formule (III) ci-dessus, on peut plus particulièrement citer le para-aminophénol, le 4-amino 3-méthyl phénol, le 4-amino 3-fluoro phénol, le 4-amino 3-hydroxyméthyl phénol, le 4-amino 2-méthyl phénol, le 4-amino 2-hydroxyméthyl phénol, le 4-amino 2-méthoxyméthyl phénol, le 4-amino 2-aminométhyl phénol, le 4-amino 2-( $\beta$ -hydroxyéthyl aminométhyl) phénol, le 4-amino 2-fluoro phénol, et leurs sels d'addition avec un acide.

Parmi les orthoaminophénols utilisables à titre de bases d'oxydation dans les compositions tinctoriales conformes à l'invention, on peut plus particulièrement citer le 2-amino phénol, le 2-amino 5-méthyl phénol, le 2-amino 6-méthyl phénol, le 5-acétamido 2-amino phénol, et leurs sels d'addition avec un acide.

Parmi les bases hétérocycliques utilisables à titre de bases d'oxydation dans les compositions tinctoriales conformes à l'invention, on peut plus particulièrement citer les dérivés pyridiniques, les dérivés pyrimidiniques, les dérivés pyrazoliques, les dérivés pyrazolo-pyrimidiniques, et leurs sels d'addition avec un acide.

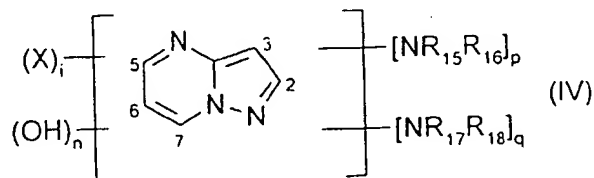
Parmi les dérivés pyridiniques, on peut plus particulièrement citer les composés décrits par exemple dans les brevets GB 1 026 978 et GB 1 153 196, comme la 2,5-diamino pyridine, la 2-(4-méthoxyphényl)amino 3-amino pyridine, la 2,3-diamino 6-méthoxy pyridine, la 2-( $\beta$ -méthoxyéthyl)amino 3-amino 6-méthoxy pyridine, la 3,4-diamino pyridine, et leurs sels d'addition avec un acide.

Parmi les dérivés pyrimidiniques, on peut plus particulièrement citer les composés décrits par exemple dans les brevets allemand DE 2 359 399 ou japonais JP 88-169 571 et JP 91-333 495 ou demandes de brevet WO 96/15765, comme

la 2,4,5,6-tétra-aminopyrimidine, la 4-hydroxy 2,5,6-triaminopyrimidine, la 2-hydroxy 4,5,6-triaminopyrimidine, la 2,4-dihydroxy 5,6-diaminopyrimidine, la 2,5,6-triaminopyrimidine, et leurs sels d'addition avec un acide.

- 5 Parmi les dérivés pyrazoliques, on peut plus particulièrement citer les composés décrits dans les brevets DE 3 843 892, DE 4 133 957 et demandes de brevet WO 94/08969, WO 94/08970, FR-A-2 733 749 et DE 195 43 988 comme le 4,5-diamino 1-méthyl pyrazole, le 3,4-diamino pyrazole, le 4,5-diamino 1-(4'-chlorobenzyl) pyrazole, le 4,5-diamino 1,3-diméthyl pyrazole, le 4,5-diamino 10 3-méthyl 1-phényl pyrazole, le 4,5-diamino 1-méthyl 3-phényl pyrazole, le 4-amino 1,3-diméthyl 5-hydrazino pyrazole, le 1-benzyl 4,5-diamino 3-méthyl pyrazole, le 4,5-diamino 3-tert-butyl 1-méthyl pyrazole, le 4,5-diamino 1-tert-butyl 3-méthyl pyrazole, le 4,5-diamino 1-( $\beta$ -hydroxyéthyl) 3-méthyl pyrazole, le 4,5-diamino 1-éthyl 3-méthyl pyrazole, le 4,5-diamino 1-éthyl 3-(4'-méthoxyphényl) pyrazole, 15 le 4,5-diamino 1-éthyl 3-hydroxyméthyl pyrazole, le 4,5-diamino 3-hydroxyméthyl 1-méthyl pyrazole, le 4,5-diamino 3-hydroxyméthyl 1-isopropyl pyrazole, le 4,5-diamino 3-méthyl 1-isopropyl pyrazole, le 4-amino 5-(2'-aminoéthyl)amino 1,3-diméthyl pyrazole, le 3,4,5-triamino pyrazole, le 1-méthyl 3,4,5-triamino pyrazole, le 3,5-diamino 1-méthyl 4-méthylamino pyrazole, le 3,5-diamino 20 4-( $\beta$ -hydroxyéthyl)amino 1-méthyl pyrazole, et leurs sels d'addition avec un acide.

Parmi les dérivés pyrazolo-pyrimidiniques, on peut plus particulièrement citer les pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidines de formule (IV) suivante, leurs sels d'addition avec un acide ou avec une base et leurs formes tautomères, lorsqu'il existe un équilibre 25 tautomérique :



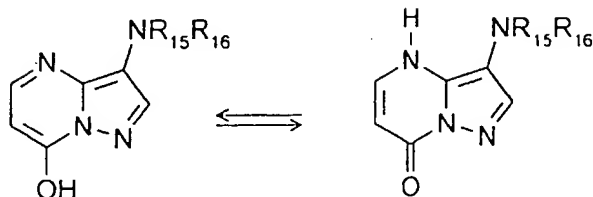
dans laquelle :

- $R_{15}$ ,  $R_{16}$ ,  $R_{17}$  et  $R_{18}$ , identiques ou différents désignent, un atome d'hydrogène, un radical alkyle en  $C_1-C_4$ , un radical aryle, un radical hydroxyalkyle en  $C_1-C_4$ , un radical polyhydroxyalkyle en  $C_2-C_4$ , un radical  $(C_1-C_4)$ alcoxy alkyle en  $C_1-C_4$ , un radical aminoalkyle en  $C_1-C_4$  (l'amine pouvant être protégée par un radical acétyle, uréido ou sulfonyle), un radical  $(C_1-C_4)$ alkylamino alkyle en  $C_1-C_4$ , un radical di- $[(C_1-C_4)alkyl]$  amino alkyle en  $C_1-C_4$  (les radicaux dialkyles pouvant former un cycle carboné ou un hétérocycle à 5 ou 6 chaînons), un radical hydroxy $(C_1-C_4)alkyl$ - ou di- $[hydroxy(C_1-C_4)alkyl]$ -amino alkyle en  $C_1-C_4$ ;
- les radicaux X désignent, identiques ou différents, un atome d'hydrogène, un radical alkyle en  $C_1-C_4$ , un radical aryle, un radical hydroxyalkyle en  $C_1-C_4$ , un radical polyhydroxyalkyle en  $C_2-C_4$ , un radical amino alkyle en  $C_1-C_4$ , un radical  $(C_1-C_4)alkyl$  amino alkyle en  $C_1-C_4$ , un radical di- $[(C_1-C_4)alkyl]$  amino alkyle en  $C_1-C_4$  (les dialkyles pouvant former un cycle carboné ou un hétérocycle à 5 ou 6 chaînons), un radical hydroxy $(C_1-C_4)alkyl$  ou di- $[hydroxy(C_1-C_4)alkyl]$ amino alkyle en  $C_1-C_4$ , un radical amino, un radical  $(C_1-C_4)alkyl$ - ou di- $[(C_1-C_4)alkyl]$ -amino ; un atome d'halogène, un groupe acide carboxylique, un groupe acide sulfonique ;
- i vaut 0, 1, 2 ou 3 ;
- p vaut 0 ou 1 ;
- q vaut 0 ou 1 ;
- n vaut 0 ou 1 ;
- sous réserve que :
  - la somme  $p + q$  est différente de 0 ;
  - lorsque  $p + q$  est égal à 2, alors n vaut 0 et les groupes  $NR_{15}R_{16}$  et  $NR_{17}R_{18}$  occupent les positions (2,3) ; (5,6) ; (6,7) ; (3,5) ou (3,7) ;
  - lorsque  $p + q$  est égal à 1 alors n vaut 1 et le groupe  $NR_{15}R_{16}$  (ou  $NR_{17}R_{18}$ ) et le groupe OH occupent les positions (2,3) ; (5,6) ; (6,7) ; (3,5) ou (3,7) ;

30

Lorsque les pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidines de formule (IV) ci-dessus sont telles qu'elles comportent un groupe hydroxyle sur l'une des positions 2, 5 ou 7 en  $\alpha$

d'un atome d'azote, il existe un équilibre tautomérique représenté par exemple par le schéma suivant :



5

Parmi les pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidines de formule (IV) ci-dessus on peut notamment citer :

- la pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,7-diamine ;
  - 10 - la 2,5-diméthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,7-diamine ;
  - la pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,5-diamine ;
  - la 2,7-diméthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,5-diamine ;
  - le 3-amino pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-7-ol
  - le 3-amino pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-5-ol
  - 15 - le 2-(3-amino pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-7-ylamino)-éthanol
  - le 2-(7-amino pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-3-ylamino)-éthanol
  - le 2-[(3-Amino-pyrazolo[1,5-a]pyrimidin-7-yl)-(2-hydroxy-éthyl)-amino]-éthanol
  - le 2-[(7-Amino-pyrazolo[1,5-a]pyrimidin-3-yl)-(2-hydroxy-éthyl)-amino]-éthanol
  - la 5,6-diméthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,7-diamine ;
  - 20 - la 2,6-diméthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,7-diamine ;
  - la 2, 5, N 7, N 7-tetraméthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,7-diamine ;
- et leurs sels d'addition et leurs formes tautomères, lorsqu'il existe un équilibre tautomérique.
- 25 Les pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidines de formule (IV) ci-dessus peuvent être préparées par cyclisation à partir d'un aminopyrazole selon les synthèses décrites dans les références suivantes :

- EP 628559 BEIERSDORF-LILLY
- R. Vishdu, H. Navedul, Indian J. Chem., 34b (6), 514, 1995.
- N.S. Ibrahim, K.U. Sadek, F.A. Abdel-Al, Arch. Pharm., 320, 240, 1987.
- R.H. Springer, M.B. Scholten, D.E. O'Brien, T. Novinson, J.P. Miller, R.K. Robins, J. Med. Chem., 25, 235, 1982.
- T. Novinson, R.K. Robins, T.R. Matthews, J. Med. Chem., 20, 296, 1977.
- US 3907799 ICN PHARMACEUTICALS

Les pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidines de formule (IV) ci-dessus peuvent également être préparées par cyclisation à partir d'hydrazine selon les synthèses décrites dans les références suivantes :

- A. McKillop et R.J. Kobilecki, Heterocycles, 6(9), 1355, 1977.
- E. Alcade, J. De Mendoza, J.M. Marcia-Marquina, C. Almera, J. Elguero, J. Heterocyclic Chem., 11(3), 423, 1974.
- K. Saito, I. Hori, M. Higarashi, H. Midorikawa, Bull. Chem. Soc. Japan, 47(2), 476, 1974.

La ou les bases d'oxydation représentent de préférence de 0,0005 à 12 % en poids environ du poids total de la composition tinctoriale conforme à l'invention, et encore plus préférentiellement de 0,005 à 6 % en poids environ de ce poids.

La 2-amino 3-hydroxy pyridine et/ou le ou ses sels d'addition avec un acide, représentent de préférence de 0,0001 à 8 % en poids environ du poids total de la composition tinctoriale, et encore plus préférentiellement de 0,005 à 5 % en poids environ de ce poids.

La composition tinctoriale conforme à l'invention peut contenir un ou plusieurs autres coupleurs différents de la 2-amino 3-hydroxy pyridine et/ou des colorants directs notamment pour modifier les nuances ou les enrichir en reflets.

Parmi les coupleurs pouvant être présents à titre additionnel dans la composition tinctoriale conforme prête à l'emploi conforme à l'invention, on peut notamment citer les méta-phénylènediamines, les méta-aminophénols, les métadiphénols, et leurs sels d'addition avec un acide.

5

Lorsqu'ils sont présents ces coupleurs additionnels représentent de préférence de 0,0001 à 10 % en poids environ du poids total de la composition tinctoriale prête à l'emploi et encore plus préférentiellement de 0,005 à 5 % en poids environ de ce poids.

10

D'une manière générale, les sels d'addition avec un acide utilisables dans le cadre des compositions tinctoriales de l'invention (bases d'oxydation et coupleurs) sont notamment choisis parmi les chlorhydrates, les bromhydrates, les sulfates et les tartrates, les lactates et les acétates.

15

Le milieu approprié pour la teinture (ou support) de la composition tinctoriale prête à l'emploi conforme à l'invention est généralement constitué par de l'eau ou par un mélange d'eau et d'au moins un solvant organique pour solubiliser les composés qui ne seraient pas suffisamment solubles dans l'eau. A titre de solvant organique, on peut par exemple citer les alcanols en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, tels que l'éthanol et l'isopropanol ; le glycérol ; les glycols et éthers de glycols comme le 2-butoxyéthanol, le propylèneglycol, le monométhyléther de propylèneglycol, le monoéthyléther et le monométhyléther du diéthylèneglycol, ainsi que les alcools aromatiques comme l'alcool benzylique ou le phénoxyéthanol, les produits analogues et leurs mélanges.

25

Les solvants peuvent être présents dans des proportions de préférence comprises entre 1 et 40 % en poids environ par rapport au poids total de la composition tinctoriale, et encore plus préférentiellement entre 5 et 30 % en poids environ.

30

Le pH de la composition prête à l'emploi conforme à l'invention est choisi de telle manière que l'activité enzymatique de l'oxydo-réductase à 2 électrons soit

suffisante. Il est généralement compris entre 5 et 11 environ, et de préférence entre 6,5 et 10 environ. Il peut être ajusté à la valeur désirée au moyen d'agents acidifiants ou alcalinisants habituellement utilisés en teinture des fibres kératiniques.

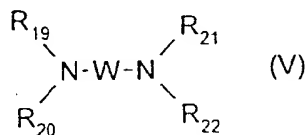
5

Parmi les agents acidifiants, on peut citer, à titre d'exemple, les acides minéraux ou organiques comme l'acide chlorhydrique, l'acide orthophosphorique, l'acide sulfurique, les acides carboxyliques comme l'acide acétique, l'acide tartrique, l'acide citrique, l'acide lactique, les acides sulfoniques.

10

Parmi les agents alcalinisants on peut citer, à titre d'exemple, l'ammoniaque, les carbonates alcalins, les alcanolamines telles que les mono-, di- et triéthanolamines, le 2-méthyl 2-amino propanol ainsi que leurs dérivés, les hydroxydes de sodium ou de potassium et les composés de formule (V) suivante :

15



dans laquelle W est un reste propylène éventuellement substitué par un groupement hydroxyle ou un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> ; R<sub>19</sub>, R<sub>20</sub>, R<sub>21</sub> et R<sub>22</sub>, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> ou hydroxyalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>.

20

La composition tinctoriale prête à l'emploi conforme à l'invention peut également renfermer divers adjuvants utilisés classiquement dans les compositions pour la teinture des cheveux, tels que des agents tensio-actifs anioniques, cationiques, non-ioniques, amphotères, zwitterioniques ou leurs mélanges, des polymères anioniques, cationiques, non-ioniques, amphotères, zwitterioniques ou leurs mélanges, des agents épaississants minéraux ou organiques, des agents antioxydants, des enzymes différentes des oxydo-réductases à 2 électrons utilisées conformément à l'invention telles que par exemples des peroxydases, des agents de pénétration, des agents séquestrants, des parfums, des tampons,

30



des agents dispersants, des agents de conditionnement tels que par exemple des silicones volatiles ou non volatiles, modifiées ou non modifiées, des agents filmogènes, des céramides, des agents conservateurs, des agents opacifiants.

- 5 Bien entendu, l'homme de l'art veillera à choisir ce ou ces éventuels composés complémentaires de manière telle que les propriétés avantageuses attachées intrinsèquement à la composition tinctoriale prête à l'emploi conforme à l'invention ne soient pas, ou substantiellement pas, altérées par la ou les adjonctions envisagées.

10

La composition tinctoriale prête à l'emploi conforme à l'invention peut se présenter sous des formes diverses, telles que sous forme de liquides, de crèmes, de gels, éventuellement pressurisés, ou sous toute autre forme appropriée pour réaliser une teinture des fibres kératiniques, et notamment des cheveux humains. Dans ce

15 cas, les colorants d'oxydation et la ou les oxydo-réductases à 2 électrons sont présents au sein de la même composition prête à l'emploi, et par conséquent ladite composition doit être exempte d'oxygène gazeux, de manière à éviter toute oxydation prématurée du ou des colorants d'oxydation.

20

L'invention a également pour objet un procédé de teinture des fibres kératiniques et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux mettant en oeuvre la composition tinctoriale prête à l'emploi telle que définie précédemment.

25

Selon ce procédé, on applique sur les fibres au moins une composition tinctoriale prête à l'emploi telle que définie précédemment, pendant un temps suffisant pour développer la coloration désirée, après quoi on rince, on lave éventuellement au shampoing, on rince à nouveau et on sèche.

30

Le temps nécessaire au développement de la coloration sur les fibres kératiniques est généralement compris entre 3 et 60 minutes et encore plus précisément 5 et 40 minutes.

Selon une forme de réalisation particulière de l'invention, le procédé comporte une étape préliminaire consistant à stocker sous forme séparée, d'une part, une composition (A) comprenant, dans un milieu approprié pour la teinture, au moins  
5 une base d'oxydation et de la 2-amino 3-hydroxy pyridine et/ou au moins un de ses sels d'addition avec un acide, d'autre part, une composition (B) renfermant, dans un milieu approprié pour la teinture, au moins une enzyme de type oxydo-réductase à 2 électrons en présence d'au moins un donneur pour ladite enzyme, puis à procéder à leur mélange au moment de l'emploi avant d'appliquer ce  
10 mélange sur les fibres kératiniques.

Un autre objet de l'invention est un dispositif à plusieurs compartiments ou "kit" de teinture ou tout autre système de conditionnement à plusieurs compartiments dont un premier compartiment renferme la composition (A) telle que définie ci-dessus  
15 et un second compartiment renferme la composition (B) telle que définie ci-dessus. Ces dispositifs peuvent être équipés d'un moyen permettant de délivrer sur les cheveux le mélange souhaité, tel que les dispositifs décrits dans le brevet FR-2 586 913 au nom de la demanderesse.

20 Les exemples qui suivent sont destinés à illustrer l'invention sans pour autant en limiter la portée.

## EXEMPLES

EXEMPLES 1 et 2 DE TEINTURE

5

On a préparé les compositions tinctoriales prêtes à l'emploi suivantes (teneurs en grammes) :

COMPOSITION	1	2
Paraphénylènediamine (base d'oxydation)	0,30	-
Para-aminophénol (base d'oxydation)	-	0,30
2-amino 3-hydroxy pyridine (coupleur)	0,30	0,30
Uricase d'Arthrobacter globiformis à 20 Unités Internationales (U.I.) / mg, commercialisée par la société Sigma	1,5	1,5
Acide urique	1,5	1,5
Support de teinture commun (*)	(*)	(*)
Eau déminéralisée q.s.p.	100 g	100 g

10 (\*) : Support de teinture commun :

- Ethanol 20,0 g
- Hydroxyéthylcellulose vendue sous la dénomination  
NATROSOL 250 HR ® par la société AQUALON 1,0 g
- 15 - Alkyl (C<sub>8</sub>-C<sub>10</sub>) polyglucoside en solution aqueuse à 60 % de  
matière active (M.A.) tamponné par du citrate d'ammonium  
(0,5%), vendu sous la dénomination ORAMIX CG110 ® par la  
société SEPPIC 8,0 g
- Monoéthanolamine q.s. pH = 9,5

20

Chacune des compositions tinctoriales prêtes à l'emploi décrites ci-dessus a été appliquée sur des mèches de cheveux gris naturels à 90 % de blancs pendant 30 minutes. Les cheveux ont ensuite été rincés, lavés avec un shampoing standard, puis séchés.

5

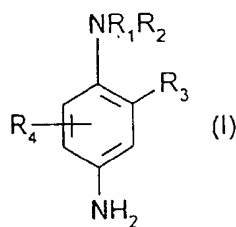
Les cheveux ont été teints dans les nuances figurant dans le tableau ci-après :

EXEMPLE	Nuance obtenue
1	Blond foncé acajou
2	Blond cuivré

## REVENDEICATIONS

1. Composition prête à l'emploi, pour la teinture d'oxydation des fibres  
kératiniques et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les  
5 cheveux, caractérisée par le fait qu'elle comprend, dans un milieu approprié pour  
la teinture :
  - au moins une base d'oxydation,
  - de la 2-amino 3-hydroxy pyridine et/ou au moins l'un de ses sels d'addition avec  
10 un acide à titre de coupleur,
  - au moins une enzyme de type oxydo-réductase à 2 électrons,
  - et au moins un donneur pour ladite enzyme.
2. Composition selon la revendication 1, caractérisée par le fait que l'oxydo-  
15 réductases à 2 électrons est choisie parmi les pyranose oxydases, les glucose  
oxydases, les glycérol oxydases, les lactates oxydases, les pyruvate oxydases, et  
les uricases.
3. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 ou 2, caractérisée  
20 par le fait que l'oxydo-réductases à 2 électrons est choisie parmi les uricases  
d'origine animale, microbiologique ou biotechnologique.
4. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes,  
caractérisée par le fait que la ou les oxydo-réductases à 2 électrons représentent  
25 de 0,01 à 20 % en poids du poids total de la composition tinctoriale prête à  
l'emploi.
5. Composition selon la revendication 4, caractérisée par le fait que la ou les  
oxydo-réductases à 2 électrons représentent de 0,1 à 5 % en poids du poids total  
30 de la composition tinctoriale prête à l'emploi.

6. Composition selon la revendication 3, caractérisée par le fait que le donneur (ou substrat) pour ladite oxydo-réductase à 2 électrons est choisi parmi l'acide urique et ses sels.
- 5 7. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que le ou les donneurs représentent de 0,01 à 20 % en poids du poids total de la composition tinctoriale prête à l'emploi.
8. Composition selon la revendication 7, caractérisée par le fait que le ou les  
10 donneurs représentent de 0,1 à 5 % en poids du poids total de la composition tinctoriale prête à l'emploi.
9. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que la ou les bases d'oxydation sont choisies parmi les  
15 paraphénylènediamines, les bases doubles, les para-aminophénols, les ortho aminophénols et les bases d'oxydation hétérocycliques.
10. Composition selon la revendication 9, caractérisée par le fait que les paraphénylènediamines sont choisies parmi les composés de formule (I), et leurs  
20 sels d'addition avec une acide :



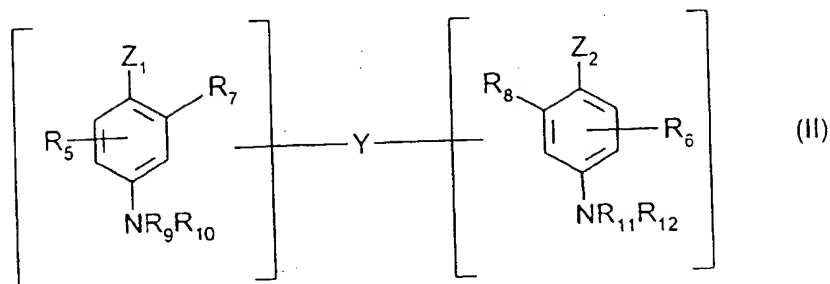
dans laquelle :

- R<sub>1</sub> représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>,  
25 monohydroxyalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, polyhydroxyalkyle en C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>, alcoxy(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alkyle(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>), alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> substitué par un groupement azoté, phényle ou 4'-aminophényle ;

- $R_2$  représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en  $C_1-C_4$ , monohydroxyalkyle en  $C_1-C_4$ , polyhydroxyalkyle en  $C_2-C_4$ , alcoxy( $C_1-C_4$ )alkyle( $C_1-C_4$ ) ou alkyle en  $C_1-C_4$  substitué par un groupement azoté ;
- $R_3$  représente un atome d'hydrogène, un atome d'halogène tel qu'un atome de  
 5 chlore, de brome, d'iode ou de fluor, un radical alkyle en  $C_1-C_4$ , monohydroxyalkyle en  $C_1-C_4$ , hydroxyalcoxy en  $C_1-C_4$ , acétylaminoalcoxy en  $C_1-C_4$ , mésylaminoalcoxy en  $C_1-C_4$  ou carbamoylaminoalcoxy en  $C_1-C_4$ ,
- $R_4$  représente un atome d'hydrogène, d'halogène ou un radical alkyle en  $C_1-C_4$ .

10 11. Composition selon la revendication 10, caractérisée par le fait que les paraphénylènediamines de formule (I) sont choisies parmi la paraphénylènediamine, la paratoluylènediamine, la 2-chloro paraphénylènediamine, la 2,3-diméthyl paraphénylènediamine, la 2,6-diméthyl paraphénylènediamine, la 2,6-diéthyl paraphénylènediamine, la 2,5-diméthyl  
 15 paraphénylènediamine, la N,N-diméthyl paraphénylènediamine, la N,N-diéthyl paraphénylènediamine, la N,N-dipropyl paraphénylènediamine, la 4-amino N,N-diéthyl 3-méthyl aniline, la N,N-bis-( $\beta$ -hydroxyéthyl) paraphénylènediamine, la 4-N,N-bis-( $\beta$ -hydroxyéthyl)amino 2-méthyl aniline, la 4-N,N-bis-( $\beta$ -hydroxyéthyl)amino 2-chloro aniline, la  
 20 2- $\beta$ -hydroxyéthyl paraphénylènediamine, la 2-fluoro paraphénylènediamine, la 2-isopropyl paraphénylènediamine, la N-( $\beta$ -hydroxypropyl) paraphénylènediamine, la 2-hydroxyméthyl paraphénylènediamine, la N,N-diméthyl 3-méthyl paraphénylènediamine, la N,N-(éthyl,  $\beta$ -hydroxyéthyl) paraphénylènediamine, la N-( $\beta,\gamma$ -dihydroxypropyl) paraphénylènediamine, la  
 25 N-(4'-aminophényl) paraphénylènediamine, la N-phényl paraphénylènediamine, la 2- $\beta$ -hydroxyéthoxy paraphénylènediamine, la 2- $\beta$ -acétylaminoéthoxy paraphénylènediamine, la N-( $\beta$ -méthoxyéthyl) paraphénylènediamine, et leurs sels d'addition avec un acide.

30 12. Composition selon la revendication 9, caractérisée par le fait que les bases doubles sont choisies parmi les composés de formule (II), et leurs sels d'addition avec un acide :



dans laquelle :

- 5 -  $Z_1$  et  $Z_2$ , identiques ou différents, représentent un radical hydroxyle ou  $-NH_2$  pouvant être substitué par un radical alkyle en  $C_1-C_4$  ou par un bras de liaison Y ;
- le bras de liaison Y représente une chaîne alkylène comportant de 1 à 14 atomes de carbone, linéaire ou ramifiée pouvant être interrompue ou terminée par un ou plusieurs groupements azotés et/ou par un ou plusieurs hétéroatomes
- 10 tels que des atomes d'oxygène, de soufre ou d'azote, et éventuellement substituée par un ou plusieurs radicaux hydroxyle ou alcoxy en  $C_1-C_6$  ;
- $R_5$  et  $R_6$  représentent un atome d'hydrogène ou d'halogène, un radical alkyle en  $C_1-C_4$ , monohydroxyalkyle en  $C_1-C_4$ , polyhydroxyalkyle en  $C_2-C_4$ , aminoalkyle en  $C_1-C_4$  ou un bras de liaison Y ;
- 15 -  $R_7, R_8, R_9, R_{10}, R_{11}$  et  $R_{12}$ , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un bras de liaison Y ou un radical alkyle en  $C_1-C_4$  ;

étant entendu que les composés de formule (II) ne comportent qu'un seul bras de liaison Y par molécule.

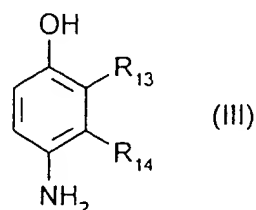
20

13. Composition selon la revendication 12, caractérisée par le fait que les bases doubles de formule (II) sont choisies parmi le N,N'-bis-( $\beta$ -hydroxyéthyl) N,N'-bis-(4'-aminophényl) 1,3-diamino propanol, la N,N'-bis-( $\beta$ -hydroxyéthyl) N,N'-bis-(4'-aminophényl) éthylènediamine, la N,N'-bis-(4-aminophényl) tétraméthylènediamine, la N,N'-bis-( $\beta$ -hydroxyéthyl) N,N'-bis-(4-aminophényl) tétraméthylènediamine, la N,N'-bis-(4-méthyl-aminophényl) tétraméthylènediamine, la N,N'-bis-(éthyl) N,N'-bis-(4'-amino, 3'-méthylphényl)
- 25



éthylènediamine, le 1,8-bis-(2,5-diaminophénoxy)-3,5-dioxaoctane, et leurs sels d'addition avec un acide.

14. Composition selon la revendication 9, caractérisée par le fait que les para-aminophénols sont choisis parmi les composés de formule (III), et leurs sels d'addition avec un acide :



dans laquelle :

- R<sub>13</sub> représente un atome d'hydrogène ou d'halogène, un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, monohydroxyalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, alcoxy(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alkyle(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>), aminoalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> ou hydroxyalkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)aminoalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> ;
- R<sub>14</sub> représente un atome d'hydrogène ou d'halogène, un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, monohydroxyalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, polyhydroxyalkyle en C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>, aminoalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, cyanoalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> ou alcoxy(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alkyle(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>) ;

étant entendu qu'au moins un des radicaux R<sub>13</sub> ou R<sub>14</sub> représente un atome d'hydrogène.

15. Composition selon la revendication 14, caractérisée par le fait que les para-aminophénols de formule (III) sont choisis parmi le para-aminophénol, le 4-amino 3-méthyl phénol, le 4-amino 3-fluoro phénol, le 4-amino 3-hydroxyméthyl phénol, le 4-amino 2-méthyl phénol, le 4-amino 2-hydroxyméthyl phénol, le 4-amino 2-méthoxyméthyl phénol, le 4-amino 2-aminométhyl phénol, le 4-amino 2-(β-hydroxyéthyl aminométhyl) phénol, le 4-amino 2-fluoro phénol, et leurs sels d'addition avec un acide.

16. Composition selon la revendication 9, caractérisée par le fait que les orthoaminophénols sont choisis parmi 2-amino phénol, le 2-amino 5-méthyl

phénol, le 2-amino 6-méthyl phénol, le 5-acétamido 2-amino phénol, et leurs sels d'addition avec un acide.

17. Composition selon la revendication 9, caractérisée par le fait que les bases  
5 hétérocycliques sont choisies parmi les dérivés pyridiniques, les dérivés pyrimidiniques, les dérivés pyrazoliques, les dérivés pyrazolo-pyrimidiniques, et leurs sels d'addition avec un acide.

18. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes,  
10 caractérisée par le fait que la ou les bases d'oxydation représentent de 0,0005 à 12 % en poids du poids total de la composition tinctoriale.

19. Composition selon la revendication 18, caractérisée par le fait que la ou les  
15 bases d'oxydation représentent de 0,005 à 6 % en poids du poids total de la composition tinctoriale.

20. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes,  
caractérisée par le fait que la 2-amino 3-hydroxy pyridine et/ou le ou ses sels  
d'addition avec un acide, représentent de 0,0001 à 8 % en poids du poids total de  
20 la composition tinctoriale.

21. Composition selon la revendication 20, caractérisée par le fait que la 2-amino  
3-hydroxy pyridine et/ou le ou ses sels d'addition avec un acide, représentent de  
0,005 à 5 % en poids du poids total de la composition tinctoriale.

25

22. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes,  
caractérisée par le fait qu'elle contient un ou plusieurs autres coupleurs différents  
de la 2-amino 3-hydroxy pyridine et/ou des colorants directs.

23. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes,  
30 caractérisée par le fait que les sels d'addition avec un acide sont choisis parmi les

chlorhydrates, les bromhydrates, les sulfates et les tartrates, les lactates et les acétates.

24. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes,  
5 caractérisée par le fait que le milieu approprié pour la teinture est constitué par de l'eau ou par un mélange d'eau et d'au moins un solvant organique.

25. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes,  
caractérisée par le fait qu'elle présente un pH compris 5 et 11.

10

26 Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes,  
caractérisée par le fait qu'elle contient au moins une peroxydase.

27. Procédé de teinture des fibres kératiniques et en particulier des fibres  
15 kératiniques humaines telles que les cheveux, caractérisé par le fait qu'on applique sur lesdites fibres au moins une composition tinctoriale prête à l'emploi telle que définie dans l'une quelconque des revendications précédentes, pendant un temps suffisant pour développer la coloration désirée.

28. Procédé selon la revendication 27, caractérisé par le fait qu'il comporte une  
20 étape préliminaire consistant à stocker sous forme séparée, d'une part, une composition (A) comprenant, dans un milieu approprié pour la teinture au moins une base d'oxydation et de la 2-amino 3-hydroxy pyridine et/ou au moins un de ses sels d'addition avec un acide et, d'autre part, une composition (B) renfermant,  
25 dans un milieu approprié pour la teinture, au moins une enzyme de type oxydo-réductase à 2 électrons en présence d'au moins un donneur pour ladite enzyme, puis à procéder à leur mélange au moment de l'emploi avant d'appliquer ce mélange sur les fibres kératiniques.

29. Dispositif à plusieurs compartiments ou "kit" de teinture, caractérisé par le fait  
30 qu'il comporte un premier compartiment renfermant la composition (A) telle que

définie dans la revendication 28 et un second compartiment renfermant la composition (B) telle que définie dans la revendication 28.

REPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL  
de la  
PROPRIETE INDUSTRIELLE

RAPPORT DE RECHERCHE  
PRELIMINAIRE

établi sur la base des dernières revendications  
déposées avant le commencement de la recherche

2769214

N° d'enregistrement  
national

FA 550235  
FR 9712354

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		Revendications concernées de la demande examinée
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	
A	EP 0 716 846 A (YAMAHATSU SANGYO KAISHA) 19 juin 1996 * page 2, ligne 24 - ligne 40 * * page 3, ligne 26 - ligne 28; exemples *	1-11, 14, 25, 27
A	WO 97 24105 A (PROCTER & GAMBLE ; DIAS LOUIS CARLOS (GB); PULLAN ROWENA JULIET FLU) 10 juillet 1997 * page 45, ligne 33 - ligne 34 * * page 46, ligne 2 * * page 46, ligne 6; exemple 3 *	1, 9, 10, 14
D, A	EP 0 310 675 A (KYOWA HAKKO KOGYO KK ; YAMAHATSU SANGYO CO LTD (JP)) 12 avril 1989 * revendications; exemples *	1-3, 28, 29
A	EP 0 766 958 A (L'OREAL) 9 avril 1997 -----	
		DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.CL.6)
		A61K
Date d'achèvement de la recherche		Examineur
19 juin 1998		McConnell, C
<p>CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES</p> <p>X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : pertinent à l'encontre d'au moins une revendication ou arrière-plan technologique général O : divulgation non-écrite P : document intercalaire</p> <p>T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons &amp; : membre de la même famille, document correspondant</p>		

1

EPO FORM 1503 03.82 (P04C13)

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**